

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

EP 1 081 130 A1



(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
07.03.2001 Patentblatt 2001/10

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C07C 213/10

(21) Anmeldenummer: 00117137.0

(22) Anmelddetag: 10.08.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 04.09.1999 DE 19942300

(71) Anmelder:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- Ruider, Günther, Dr.  
67157 Wachenheim (DE)
- Ross, Karl-Heinz, Dr.  
67269 Grünstadt (DE)
- Breitscheidel, Boris, Dr.  
67117 Limburgerhof (DE)
- Maier, Heike  
67061 Ludwigshafen (DE)
- Schulz, Gerhard, Dr.  
67069 Ludwigshafen (DE)
- Huber, Sylvia, Dr.  
64673 Zwingenberg (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Alkanolaminen mit verbesserter Farbqualität

(57) Herstellung von Alkanolaminen mit verbesserter Farbqualität durch Behandlung des Alkanolamins mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators bei erhöhter Temperatur, indem man als Hydrierkatalysator einen Heterogenkatalysator enthaltend Re, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt und/oder Ag und ein Trägermaterial, ausgewählt aus der Gruppe Aktivkohle, alpha-Alumimumoxid, Zirkoniumdioxid und Titandioxid, einsetzt, wobei der Katalysator im Fall von Aktivkohle als Trägermaterial eine Schneidhärte von mindestens 10 N, eine Seitendruckfestigkeit von mindestens 30 N oder eine Stempelhärte von mindestens 25 N aufweist.

EP 1 081 130 A1

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkanolaminen mit verbesserter Farbqualität durch Behandlung des Alkanolamins mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators bei erhöhter Temperatur.

[0002] Wichtige Einsatzgebiete von Alkanolaminen, wie z. B. Triethanolamin (TEA), sind beispielsweise Seifen, Waschmittel und Shampoos in der kosmetischen Industrie oder auch Dispergiermittel und Emulgiermittel.

[0003] Für diese und andere Einsatzgebiete sind wasserklare, farblose Alkanolamine mit einer möglichst geringen Verfärbung, z. B. gemessen als APHA-Farbzahl, die diese Eigenschaften auch über längere Lagerzeiten (von z. B. 6, 10 12 oder mehr Monaten) beibehalten, erwünscht.

[0004] Bekannt ist, dass ein nach einer fraktionierenden Destillation eines Alkanolamin-Rohprodukts, das z. B. durch Umsetzung von Ammoniak mit Ethylenoxid oder Propylenoxid gewonnen wurde, erhaltenes und zunächst farbloses reines Alkanolamin (Farbzahl: ca. 0 bis 20 APHA nach DIN-ISO 6271 (= Hazen)), sich nach einer Lagerzeit von ca. 4 bis 6 Wochen, auch im geschlossenen Gebinde und unter Lichtausschluss, allmählich leicht rosa oder leicht gelb und schließlich, besonders leicht beim Stehen am Licht, gelb bis braun verfärbten kann. Dieser Effekt wird durch Einwirkung von höheren Temperaturen beschleunigt. (Siehe z.B.: G.G. Smirnova et al., J. of Applied Chemistry of the USSR 61, S. 1508-9 (1988), und Chemical & Engineering News 1996, Sept. 16, Seite 42, mittlere Spalte).

[0005] In der Literatur sind verschiedene Verfahren zur Herstellung von Alkanolaminen mit verbesserter Farbqualität beschrieben.

[0006] EP-A-4015 beschreibt, dass Mono-, Di- und Triethanolamin mit geringerer Verfärbung durch Zusatz von phosphoriger oder unterphosphoriger Säure oder deren Verbindungen während oder nach der Umsetzung von Ethylenoxid mit Ammoniak und vor deren Isolierung durch Destillation erhalten werden.

[0007] EP-A-36 152 und EP-A-4015 erläutern den Einfluss der in Verfahren zur Herstellung von Alkanolaminen eingesetzten Werkstoffe auf die farbliche Qualität der Verfahrensprodukte und empfehlennickelfreie bzw. nickelarme Stähle.

[0008] US-A-3 207 790 beschreibt ein Verfahren zur Verbesserung der Farbqualität von Alkanolaminen durch Zugabe eines Borhydrids eines Alkalimetalls in das Alkanolamin.

[0009] US-A-3 742 059 und DE-A-22 25 015 beschreiben die Verbesserung der Farbqualität von Alkanolaminen durch den Zusatz eines Alkanolaminesters der Borsäure bzw. Alkali-/Erdalkalimetallboraten.

[0010] Die Anwesenheit eines Hilfsstoffes (Stabilisators) zur Verbesserung der Farbqualität von Alkanolaminen ist jedoch in vielen wichtigen Anwendungsbereichen unerwünscht.

[0011] Die ältere deutsche Anmeldung Nr. 19855383.8 vom 01.12.98 betrifft ein Verfahren zur Reinigung von TEA, hergestellt durch Umsetzung von wässrigem Ammoniak mit Ethylenoxid in flüssiger Phase unter Druck und bei erhöhter Temperatur, indem man vom Umsetzungsprodukt überschüssiges Ammoniak, Wasser und Monoethanolamin abtrennt, das so erhaltene Rohprodukt mit Ethylenoxid bei Temperaturen von 110 bis 180 °C umsetzt und anschließend in Gegenwart von phosphoriger oder unterphosphoriger Säure oder deren Verbindungen rektifiziert.

[0012] US-A-3,819,710 offenbart ein Verfahren zur Verbesserung der Farbqualität von Ethanolaminen durch Hydrierung der rohen Ethanolamine in Gegenwart ausgewählter Katalysatoren, wie z. B. Pt, Pd, Ru oder bevorzugt Raney-Nickel. Das Verfahren führt nicht zu einer Ethanolamin-Ware, die über mehrere Monate farblos bleibt.

[0013] Erfindungsgemäß wurde weiterhin erkannt, dass es bei der Verwendung von Raney-Katalysatoren generell nachteilig ist, dass sich im Reaktionsaustrag unerwünschte Aluminiumspuren befinden, da die Alkanolamine gegenüber Aluminium als Komplexbildner wirken. Dies führt zu einer nachhaltigen Schädigung der Raney-Struktur und damit zu einer Verminderung der Stabilität und Aktivität dieser Katalysatoren.

[0014] Zudem wurde erfindungsgemäß erkannt, dass sich bei der Verwendung von Raney-Nickel oder Raney-Cobalt als Katalysator bei der Reinigung von Alkanolaminen Ni- oder Co-Spuren im Reaktionsaustrag finden, da die Alkanolamine auch gegenüber Nickel und Cobalt als Komplexbildner wirken.

[0015] EP-A-28 555 lehrt ein Verfahren zur Reinigung von N,N-Dialkylaminoethanolen durch katalytische Hydrierung in heterogener Phase und anschließende Rektifikation (vergl. Anspruch 1 und Seite 2, Zeilen 23 bis 30), wobei der Katalysator ein Metall, ausgewählt aus der VIII. Gruppe des Periodensystems, wie z. B. Ni, Co, Pt, Rh oder Pd, enthält.

[0016] JP-A-011 609 47 (Derwent Abstr. Nr. 89-224471/31, Chem. Abstr. 111: 232081r (1989)) beschreibt die Reinigung von Dialkylaminoethanol durch die Schritte (a) Entfernung hochsiedender Verunreinigungen, (b) Behandlung mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators, der bevorzugt 0,3 bis 7 Gew.-% eines Metalls der VIII. Gruppe auf einem Träger umfasst (wie z. B. Ru/C), und (c) Destillation.

[0017] Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass an vielen Katalysator-Trägermaterialien, wie z. B. gamma-Aluminiumoxid und Magnesiumoxid, nachteilig ist, dass Alkanolamine als Komplexbildner gegenüber dem Trägermaterial oder einzelnen Komponenten des Trägermaterials wirken, das Trägermaterial somit auslaugt und sich dadurch unerwünschte Trägerbestandteile im Reaktionsaustrag befinden.

[0018] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein alternatives, wirtschaftliches, selektives und effizientes Verfahren zur Herstellung von Alkanolaminen mit verbesserter Farbqualität aufzufinden. Das Verfahren soll ermöglichen, die Verfärbung von Alkanolaminen (wie z. B. Triethanolamin und Aminoethylethanolamin), z. B. gemessen als APHA-Farbzahl, zu vermindern und die Farbstabilität zu verbessern (unerwünschte Zunahme der Farbzahl über die Lagerzeit). Durch das Verfahren sollen keine zusätzlichen Stoffe, wie z. B. Stabilisatoren oder Spuren von Metallen oder anderen Katalysatorkomponenten, in das Alkanolamin eingebracht werden, da diese Stoffe durch Katalyse von Zersetzungreaktionen des Alkanolamins dessen Farbstabilität häufig herabsetzen und im Produkt für bestimmte Anwendungen, z. B. im Kosmetikbereich, eine Qualitätsminderung darstellen und unerwünscht sind. D. h. im Verfahren verwendete Katalysatoren müssen leaching-stabil sein. Weiterhin soll das Verfahren aufgrund von möglichst geringen Kosten auch bei einem nur niedrigen Überdruck oder bei Normaldruck durchgeführt werden können. Schließlich soll das Verfahren den Einsatz von reindestillierten Alkanolaminen ermöglichen, wobei das Verfahrensprodukt nach der Abtrennung des Heterogenkatalysators fertig anfällt ("end-of-the-pipe") und keinen weiteren Reinigungsschritt durch Destillation oder Rektifikation mehr erfordert, da eine abschließende thermische Belastung des Verfahrensprodukts durch Destillation oder Rektifikation meist eine Verschlechterung der Farbqualität zur Folge hat.

[0019] Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Alkanolaminen mit verbesserter Farbqualität durch Behandlung des Alkanolamins mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators bei erhöhter Temperatur gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man als Hydrierkatalysator einen Heterogenkatalysator enthaltend Re, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt und/oder Ag und ein Trägermaterial, ausgewählt aus der Gruppe Aktivkohle, alpha-Aluminiumoxid, Zirkoniumdioxid und Titandioxid, einsetzt, wobei der Katalysator im Fall von Aktivkohle als Trägermaterial eine Schneidhärte von mindestens 10 N, eine Seitendruckfestigkeit von mindestens 30 N oder eine Stempelhärte von mindestens 25 N aufweist.

[0020] Im allgemeinen werden im erfindungsgemäßen Verfahren die Katalysatoren bevorzugt in Form von Katalysatoren eingesetzt, die nur aus katalytisch aktiver Masse und gegebenenfalls einem Verformungshilfsmittel (wie z. B. Graphit oder Stearinsäure), falls der Katalysator als Formkörper eingesetzt wird, bestehen, also keine weiteren katalytisch inaktiven Begleitstoffe enthalten.

[0021] Die katalytisch aktive Masse kann nach Mahlung als Pulver oder als Splitt in das Reaktionsgefäß eingebracht oder bevorzugt, nach Mahlung, Vermischung mit Formhilfsmitteln, Formung und Temperung, als Katalysatorkörper - beispielsweise als Tabletten, Kugeln, Ringe, Extrudate (z.B. Stränge) - in den Reaktor eingebracht werden.

[0022] Die katalytisch aktive Masse des Katalysators ist als die Summe der Massen der katalytisch aktiven Bestandteile und der Trägermaterialien definiert und enthält im wesentlichen ein oder mehrere Edelmetalle oder deren Verbindungen, wie z. B. Oxide, ausgewählt aus der Gruppe Re, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt und Ag, und Aktivkohle, alpha-Aluminiumoxid ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Zirkoniumdioxid (ZrO<sub>2</sub>), Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) oder Gemische dieser Trägermaterialien.

[0023] Die Summe der o.g. katalytisch aktiven Bestandteile und der o.g. Trägermaterialien in der katalytisch aktiven Masse - wobei die Komponenten Re, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt und Ag als Metall in der Oxidationsstufe 0 berechnet werden - beträgt üblicherweise 80 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 90 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 95 bis 100 Gew.-%, insbesondere größer 99 Gew.-%, beispielsweise 100 Gew.-%.

[0024] Die katalytisch aktive Masse der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren enthält im allgemeinen

50 bis 99,95 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 99,95 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 99,95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 90 bis 99,95 Gew.-%, Aktivkohle und/oder  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und/oder ZrO<sub>2</sub> und/oder TiO<sub>2</sub>, 0,05 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,05 bis 10 Gew.-%, der Edelmetalle Re, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt und/oder Ag, berechnet als Metall in der Oxidationsstufe 0, und 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0 bis 1 Gew.-%, ein oder mehrere Elemente (Oxidationsstufe 0) oder deren anorganische oder organische Verbindungen, ausgewählt aus den Gruppen I A bis VI A und I B bis VII B des Periodensystems und der Gruppe Fe, Co, Ni.

[0025] Bevorzugte Katalysatoren enthalten in ihrer katalytisch aktiven Masse 50 bis 99,95 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 99,95 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 99,95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 90 bis 99,95 Gew.-%, Aktivkohle und/oder  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,05 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,05 bis 10 Gew.-%, Ru, Rh, Pd und/oder Pt, berechnet als Metall in der Oxidationsstufe 0.

[0026] Die katalytisch aktive Masse von besonders bevorzugten Katalysatoren besteht aus 80 bis 99,95 Gew.-%, insbesondere 90 bis 99,95 Gew.-%, Aktivkohle oder  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,05 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 10 Gew.-%.

%, Ru, Rh, Pd und/oder Pt, berechnet als Metall in der Oxidationsstufe 0.

[0027] Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren weisen im Fall von Aktivkohle als Trägermaterial eine Oberfläche (nach DIN 66131) von 500 bis 2000 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt 500 bis 1800 m<sup>2</sup>/g, ein Porenvolumen (nach DIN 66134) von 0,05 bis 1,0 cm<sup>3</sup>/g, bevorzugt 0,10 bis 0,95 cm<sup>3</sup>/g, und eine Schneidhärte von mindestens 10 N (Newton), bevorzugt mindestens 20 N, besonders bevorzugt mindestens 30 N, oder eine Seitendruckfestigkeit von mindestens 30 N, bevorzugt mindestens 50 N, besonders bevorzugt mindestens 80 N, oder eine Stempelhärte von mindestens 25 N, bevorzugt mindestens 40 N, besonders bevorzugt mindestens 60 N, auf.

[0028] Der Parameter der Katalysatorhärte bzw. -festigkeit wird in Abhängigkeit von der Form des Katalysators angegeben:

[0029] Im Fall des Vorliegens des Katalysators als Splitt wird die Stempelhärte, im Fall von Katalysatorformkörpern wie Tabletten, Kugeln oder Ringen die Seitendruckfestigkeit und im Fall von Katalysatorformkörpern wie Extrudaten (z. B. Stränge) die Schneidhärte angegeben (vergl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>th</sup>, completely revised Ed., Vol. A 5, Kapitel 6.3, Seite 356, 2. Absatz).

[0030] Die Bestimmung der Parameter der Katalysatorhärte und -festigkeit ist weiter unten erläutert.

[0031] Zur Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren sind verschiedene Verfahren möglich.

[0032] So sind die Katalysatoren mit o.g. oxidischem Trägermaterial, die nur aus katalytisch aktiver Masse bestehen, beispielsweise durch Peptisieren pulvriger Mischungen der Hydroxide, Carbonate, Oxide und/oder anderer Salze der Katalysatorkomponenten mit Wasser und nachfolgendes Extrudieren und Tempern der so erhaltenen Masse erhältlich.

[0033] Zur Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren mit oxidischem Trägermaterial, die nur aus katalytisch aktiver Masse bestehen, können Fällungsmethoden angewendet werden. So können sie beispielsweise durch eine gemeinsame Fällung der Metall-Komponenten aus einer diese Metalle enthaltenden, wässrigen Salzlösung mittels Mineralbasen in Gegenwart einer Aufschämmung oder Suspension feinkörniger Pulver einer schwerlöslichen sauerstoffhaltigen Aluminium-, Titan-, und/oder Zirkonium-Verbindung und anschließendes Waschen, Trocknen und Calcinieren des erhaltenen Präzipitats erhalten werden. Als schwerlösliche, sauerstoffhaltige Aluminium-, Titan- und Zirkonium-Verbindungen können beispielsweise Aluminiumoxid, Titandioxid und Zirkoniumdioxid Verwendung finden.

[0034] Vorteilhaft werden die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren mit oxidischem Trägermaterial, die nur aus katalytisch aktiver Masse bestehen, über eine gemeinsame Fällung (Mischfällung) aller ihrer Komponenten hergestellt. Dazu wird zweckmäßigerweise eine die Katalysatorkomponenten enthaltende, wässrige Salzlösung in der Wärme und unter Rühren so lange mit einer wässrigen Mineralbase, insbesondere einer Alkalimetalbase - beispielsweise Natriumcarbonat, Natriumhydroxid, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydroxid - versetzt, bis die Fällung vollständig ist.

[0035] Die Art der verwendeten Salze ist im allgemeinen nicht kritisch: Da es bei dieser Vorgehensweise vornehmlich auf die Wasserlöslichkeit der Salze ankommt, ist ein Kriterium ihre, zur Herstellung dieser verhältnismäßig stark konzentrierten Salzlösungen erforderliche, gute Wasserlöslichkeit. Es wird als selbstverständlich erachtet, dass bei der Auswahl der Salze der einzelnen Komponenten natürlich nur Salze mit solchen Anionen gewählt werden, die nicht zu Störungen führen, sei es, indem sie unerwünschte Fällungen verursachen oder indem sie durch Komplexbildung die Fällung erschweren oder verhindern.

[0036] Alpha-Aluminiumoxid ist in der Regel nicht durch Fällung direkt herstellbar, sondern entsteht erst beim späteren Calzinieren des gefällten Aluminiumoxids (gamma-Aluminiumoxid) bei Temperaturen von mindestens 900°C.

[0037] Die bei diesen Fällungsreaktionen erhaltenen Niederschläge sind im allgemeinen chemisch uneinheitlich und bestehen u.a. aus Mischungen der Oxide, Oxidhydrate, Hydroxide, Carbonate und unlöslichen und basischen Salze der eingesetzten Metalle. Es kann sich für die Filtrierbarkeit der Niederschläge als günstig erweisen, wenn sie gealtert werden, d.h. wenn man sie noch einige Zeit nach der Fällung, gegebenenfalls in Wärme oder unter Durchleiten von Luft, sich selbst überlässt.

[0038] Die nach diesen Fällungsverfahren erhaltenen Niederschläge werden wie üblich zu den erfindungsgemäßen Katalysatoren weiterverarbeitet. Nach dem Waschen werden sie im allgemeinen bei 80 bis 200°C, vorzugsweise bei 100 bis 150°C, getrocknet und danach calciniert. Die Calcinierung wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 300 und 1100°C, vorzugsweise 400 bis 600°C, insbesondere 450 bis 550°C, ausgeführt. Für die Umwandlung von gamma-Aluminiumoxid oder Aluminiumoxiden anderer Modifikation oder Gemischen davon in alpha-Aluminioxid wird die Calcinierung bei Temperaturen von mindestens 900°C durchgeführt.

[0039] Nach der Calcinierung wird der Katalysator zweckmäßigerweise konditioniert, sei es, dass man ihn durch Vermahlen auf eine bestimmte Korngröße einstellt oder dass man ihn nach seiner Vermahlung mit Formhilfsmitteln wie Graphit oder Stearinsäure vermischt, mittels einer Presse zu Formlingen, z. B. Tabletten, verpresst und tempert. Die Tempertemperaturen entsprechen dabei im allgemeinen den Temperaturen bei der Calcinierung.

[0040] Die auf diese Weise hergestellten Katalysatoren enthalten die katalytisch aktiven Metalle in Form eines

Gemisches ihrer sauerstoffhaltigen Verbindungen, d.h. insbesondere als Oxide und Mischoxide.

[0041] Bevorzugt werden die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren durch Tränkung von Aktivkohle, alpha-Aluminiumoxid ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Zirkoniumdioxid (ZrO<sub>2</sub>), Titandioxid (TiO<sub>2</sub>), oder Gemischen zweier oder mehrerer dieser Trägermaterialien, die beispielsweise in Form von Pulver, Splitt oder Formkörpern, wie Strängen, 5 Tabletten, Kugeln oder Ringen, vorliegen, hergestellt.

[0042] Zirkoniumdioxid wird beispielsweise in der monoklinen oder tetragonalen Form, bevorzugt in der monoklinen Form, und Titandioxid beispielsweise als Anatas oder Rutil eingesetzt.

[0043] Aktivkohle wird in der Regel mit einer Oberfläche (nach DIN 66131) von 500 bis 2000 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt 500 bis 1800 m<sup>2</sup>/g, einem Porenvolumen (nach DIN 66134) von 0,05 bis 1,0 cm<sup>3</sup>/g, bevorzugt 0,10 bis 0,95 cm<sup>3</sup>/g, und einer 10 Schneidhärte von mindestens 10 N, bevorzugt mindestens 20 N, besonders bevorzugt mindestens 30 N, oder einer Seitendruckfestigkeit von mindestens 30 N, bevorzugt mindestens 50 N, besonders bevorzugt mindestens 80 N, oder einer Stempelhärte von mindestens 25 N, bevorzugt mindestens 40 N, besonders bevorzugt mindestens 60 N, eingesetzt.

[0044] Die Parameter der Härte bzw. Festigkeit des Aktivkohle-Trägermaterials werden in Abhängigkeit von der 15 vorliegenden Form der Aktivkohle angegeben:

[0045] Im Fall des Vorliegens der Aktivkohle als Splitt wird die Stempelhärte, im Fall von Formkörpern wie Tabletten, Kugeln oder Ringen die Seitendruckfestigkeit und im Fall von Formkörpern wie Extrudaten (z. B. Stränge) die Schneidhärte angegeben (vergl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>th</sup>, completely revised Ed., Vol. A 5, Kapitel 6.3, Seite 356, 2. Absatz).

[0046] Beispiele für solche Aktivkohlen sind die kommerziell erhältlichen Typen Norit® RB4 des Herstellers Norit (Niederlande), die Typen ZGN 3 und ZGN 4 des Herstellers Mitsubishi (Japan) und die Typen Centaur LAD, WS4A AW, WS4A Special und WS4A Supra des Herstellers Chemviron (Belgien).

[0047] Die Herstellung von Formkörpern der o.g. Trägermaterialien kann nach den üblichen Verfahren erfolgen.

[0048] Die Tränkung dieser Trägermaterialien erfolgt ebenfalls nach den üblichen Verfahren, wie z. B. in EP-A-599 25 180, EP-A-673 918 oder A. B. Stiles, Catalyst Manufacture - Laboratory and Commercial Preparations, Marcel Dekker, Seiten 89 bis 91, New York (1983), beschrieben, durch Aufbringung einer jeweils entsprechenden Metallsalzlösung in einer oder mehreren Tränkstufen, wobei als Metallsalze z. B. entsprechende Nitrate, Acetate oder Chloride verwendet werden. Die Masse wird im Anschluss an die Tränkung getrocknet und ggf. kalziniert.

[0049] Die Tränkung kann nach der sogenannten "incipient wetness"-Methode erfolgen, bei der das oxidische Trägermaterial entsprechend seiner Wasseraufnahmekapazität maximal bis zur Sättigung mit der Tränklösung befeuchtet 30 wird. Die Tränkung kann aber auch in überstehender Lösung erfolgen.

[0050] Bei mehrstufigen Tränkverfahren ist es zweckmäßig, zwischen einzelnen Tränkschritten zu trocknen und ggf. zu kalzinieren. Die mehrstufige Tränkung ist vorteilhaft besonders dann anzuwenden, wenn das Trägermaterial mit einer größeren Metallmenge beaufschlagt werden soll.

[0051] Zur Aufbringung mehrerer Metallkomponenten auf das Trägermaterial kann die Tränkung gleichzeitig mit 35 allen Metallsalzen oder in beliebiger Reihenfolge der einzelnen Metallsalze nacheinander erfolgen.

[0052] Eine Sonderform der Tränkung stellt die Sprühtrocknung dar, bei der der erwähnte Katalysatorträger in einem Sprühtrockner mit der oder den aufzubringenden Komponente(n) in einem geeigneten Lösungsmittel besprührt wird. Vorteilhaft bei dieser Variante ist die Kombination von Aufbringen und Trocknung der Aktivkomponente(n) in einem 40 Schritt.

[0053] Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren können vor ihrem Einsatz reduziert werden. Die Reduktion kann drucklos oder unter Druck erfolgen. Wenn drucklos reduziert wird, geht man so vor, dass der Katalysator unter Inertgas, beispielsweise Stickstoff, bis zu der Reduktionstemperatur erhitzt wird und dann langsam das Inertgas gegen Wasserstoff ersetzt wird.

[0054] Bei einer Reduktion unter Druck geht man praktischerweise so vor, dass man bei den später im erfindungsgemäßen Verfahren angewendeten Drücken und Temperaturen auch die Reduktion vornimmt. Je nach Temperatur und Wasserstoffdruck wird die Dauer der Reduktion gewählt, d. h. je drastischer die Bedingungen sind, desto kürzer kann die Reduktionszeit gewählt werden.

[0055] Im allgemeinen wird bei einer Temperatur von 80 bis 250°C, einem Wasserstoffdruck von 0,5 bis 350 bar 45 und einer Dauer von 1 bis 48 h reduziert.

[0056] Es ist jedoch ebenfalls möglich, die nicht reduzierten Katalysatoren im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzen. In diesem Fall erfolgt die Reduktion des jeweiligen Katalysators dann gleichzeitig unter den Verfahrensbedingungen. Nach einer kurzen Betriebszeit des erfindungsgemäßen Verfahrens von einigen Stunden oder wenigen Tagen ist die Reduktion des Katalysators üblicherweise nahezu vollständig.

[0057] Beispiele für im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbare Katalysatoren sind Trägerkatalysatoren gemäß 50 WO 96/36589, die 0,05 bis 50 Gew.-% Silber, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin oder deren Gemische und als Trägermaterial Aktivkohle,  $\alpha$ -Aluminiumoxid, Titandioxid und/oder Zirkoniumdioxid enthalten, wobei der Katalysator im Fall von Aktivkohle als Trägermaterial eine Schneidhärte von mindestens 10 N, eine Seitendruckfe-

stigkeit von mindestens 30 N oder eine Stempelhärte von mindestens 25 N aufweist.

[0058] Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Alkanolamin, bevorzugt Ethanolamin oder Propanolamin, kann nach bekannten Verfahren, z. B. durch Umsetzung von Ammoniak oder eines primären oder sekundären Amins mit Ethylenoxid oder Propylenoxid (z. B. gemäß EP-A-673 920), durch 1,4-Addition von Ammoniak oder eines primären oder sekundären Amins an einen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyd (z. B. Acrolein) und anschließende Reduktion (z. B. Hydrierung), durch 1,4-Addition von Ammoniak oder eines primären oder sekundären Amins an eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Säure (z. B. Acrylsäure) oder einen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ester (z. B. Acrylsäureester) und anschließende Reduktion (z. B. Hydrierung), durch 1,4-Addition von Wasser an ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Nitril (z. B. Acrylnitril) und anschließende Reduktion (z. B. Hydrierung), Aminierung von entsprechenden primären oder sekundären Alkoholen oder aminierende 10 Hydrierung von entsprechenden Hydroxyaldehyden oder Hydroxyketonen erhalten werden.

[0059] N-(2-Aminoethyl)-ethanolamin (AEEA) kann durch Umsetzung von Monoethanolamin oder Ethylenoxid mit Ammoniak in Gegenwart von Wasserstoff und einem Hydrier-, Dehydrier- oder Aminierungskatalysator erhalten werden.

[0060] Die Reinheit der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Alkanolamine, bevorzugt Ethanolamine oder Propanolamine, beträgt im allgemeinen größer 70 Gew.-%, insbesondere größer 80 Gew.-%. Bevorzugt werden destillierte Alkanolamine mit einer Reinheit von  $\geq 97$  Gew.-%, insbesondere  $\geq 98$  Gew.-%, ganz besonders  $\geq 99$  Gew.-% eingesetzt. Es können auch Mischungen von Alkanolaminen, wobei dann die oben angegebenen Reinheiten auf jedes Alkanolamin dieser Mischung bezogen sind, oder Lösungen von Alkanolaminen in einem inerten Lösungsmittel, wie z. B. Wasser, Alkohole (Methanol, Ethanol, iso-Propanol, n-Propanol, n-Butanol, 2-Ethylhexanol), Ammoniak, Ether 20 (Tetrahydrofuran, Dioxan), Kohlenwasserstoffe (Toluol, Xylol, Benzol, Pentan, Hexan, Heptan, Mihagol, Petrolether), eingesetzt werden.

[0061] Die APHA-Farbzahl der eingesetzten Alkanolamine (bezogen auf das nicht säurebehandelte Alkanolamin) beträgt im allgemeinen  $\leq 100$ , insbesondere  $\leq 50$ , ganz besonders  $\leq 20$ .

[0062] Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eingesetzten Alkanolaminen handelt es sich um Ethanolamine und Propanolamine, wie beispielsweise Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA), Triethanolamin (TEA), Aminoethylethanolamin (AEEA), Monoisopropanolamin, Diisopropanolamin und Triisopropanolamin, besonders bevorzugt um die Ethanolamine TEA und AEEA.

[0063] Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich wie folgt ausführen:

[0064] Das verfärbte und/oder farbunstabile Alkanolamin, wird in flüssiger Phase mit Wasserstoff in Gegenwart des 30 Hydrierkatalysators bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise 70 bis 160°C, insbesondere 80 bis 150°C, ganz besonders 100 bis 125°C, behandelt.

[0065] Die Behandlung des Alkanolamins mit Wasserstoff kann bei Normaldruck oder unter Druck, beispielsweise bei einem Überdruck von 0 bis 50 bar (0 und 5 MPa), durchgeführt werden. Auch höhere Drücke sind möglich. Bevorzugt ist ein Überdruck von 0 bis 30 bar, insbesondere von 0 bis 20 bar.

[0066] Der Wasserstoff wird bei der Behandlung des Alkanolamins im allgemeinen in einem großen molaren Überschuss bezogen auf das Alkanolamin eingesetzt.

[0067] Die erfindungsgemäße Behandlung des Alkanolamins mit Wasserstoff in Gegenwart des Hydrierkatalysators kann sowohl kontinuierlich, beispielsweise in Rohrreaktoren in Riesel-, Sumpf- oder Kreislauffahrweise, Rührbehältern oder Rührbehälterkaskaden, als auch diskontinuierlich, beispielsweise in Rührbehältern, durchgeführt werden. 40 Der Katalysator ist bevorzugt als Festbett angeordnet, aber auch eine Suspensionsfahrweise ist möglich.

[0068] Die erforderliche Verweilzeit des Alkanolamins am Katalysator ergibt sich unter anderem aus dem Grad der Verfärbung des eingesetzten Alkanolamins und dem Ausmaß der gewünschten Entfärbung und/oder Farbstabilität des Alkanolamins. Sie ist in der Regel umso größer, je höher der Grad der Verfärbung des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Alkanolamins ist und je höher die Anforderungen an die farbliche Qualität des Verfahrensproduktes sind.

[0069] Je nach den gewählten Reaktionsbedingungen sind im allgemeinen Verweilzeiten von 10 Minuten bis wenigen Stunden, insbesondere von 10 Minuten bis 2 Stunden, besonders von 20 bis 100 Minuten, ganz besonders von 30 bis 80 Minuten, ausreichend.

[0070] Bei einer kontinuierlichen Durchführung des Verfahrens, z. B. in einem Rohrreaktor mit Katalysatorfestbett, 50 liegt die Katalysatorbelastung üblicherweise bei 0,5 bis 5 kg<sub>Alkanolamin</sub> / (l<sub>Kat.</sub> • h), bevorzugt bei 0,75 bis 3 kg<sub>Alkanolamin</sub> / (l<sub>Kat.</sub> • h), besonders bevorzugt bei 0,8 bis 2 kg<sub>Alkanolamin</sub> / (l<sub>Kat.</sub> • h). Die Angaben zum Volumen des Katalysators beziehen sich auf das Schüttvolumen.

[0071] Im Anschluß an die erfindungsgemäße Behandlung des Alkanolamins mit Wasserstoff in Gegenwart des Heterogenkatalysators wird der Katalysator aus dem Alkanolamin abgetrennt. Dies kann beispielsweise durch eine 55 Dekantierung und/oder Filtration und/oder Zentrifugation erfolgen. Der zurückgewonnene Katalysator kann in der Regel wieder im Verfahren eingesetzt werden.

[0072] Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass das erhaltene Verfahrensprodukt im wesentlichen frei von Verunreinigungen ist, die vom eingesetzten Katalysator herrühren, und somit praktisch die glei-

che Reinheit wie das im Verfahren eingesetzte Alkanolamin besitzt. Das hergestellte Alkanolamin enthält im allgemeinen 0,1 bis 30 ppm, insbesondere 0,1 bis 20 ppm, ganz besonders 0,1 bis 10 ppm, an Verunreinigungen, die vom eingesetzten Katalysator herrühren, wie z. B. Re, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Ag, Al, Zr, Ti und/oder C, und wird daher in der bevorzugten Ausführungsform nach der erfindungsgemäßen Behandlung nicht weiter destillativ aufgearbeitet.

5 [0073] Die ppm-Angaben beziehen sich auf Gewichtsteile der Elemente in der Oxidationsstufe 0.  
 [0074] Das erfindungsgemäße Verfahren liefert ein in der Farbqualität verbessertes Alkanolamin, das direkt nach seinem Erhalt eine APHA-Farbzahl von 0 bis 15, insbesondere von 0 bis 10, ganz besonders von 0 bis 5, aufweist und das nach einer Säurebehandlung, die wie unten unter D.1) beschrieben innerhalb von 0,5 bis 1 Stunde nach dessen Erhalt ausgeführt wird, eine APHA-Farbzahl von 0 bis 100, insbesondere von 0 bis 80, ganz besonders von 0 bis 70, und einen Absolutwert für die Maßzahl  $a^*$  nach dem CIE-Lab-System von 0 bis 3, insbesondere von 0 bis 2, ganz besonders von 0 bis 1,7, aufweist.  
 10 [0075] Das Verfahrensprodukt weist auch nach einer Lagerzeit von mindestens 4 Monaten in einem geschlossenen Gebinde unter Lichtausschluss bei Temperaturen von 10 bis 30 °C nach einer Säurebehandlung, die wie unten unter D.1) beschrieben ausgeführt wird, eine APHA-Farbzahl von 0 bis 100, insbesondere von 0 bis 80, ganz besonders von 0 bis 70, und einen Absolutwert für die Maßzahl  $a^*$  nach dem CIE-Lab-System von 0 bis 3,5, insbesondere von 0 bis 3, ganz besonders von 0 bis 2,5, auf.

### Beispiele

#### 20 Allgemeine Vorbemerkungen

##### A) Bestimmung der Oberfläche, Härte, Festigkeit und des Porenvolumens der Katalysatoren

25 [0076] Das Porenvolumen wurde durch N<sub>2</sub>-Porosimetrie nach DIN 66134 bestimmt.  
 [0077] Die Oberfläche wurde gemäß DIN 66131 bestimmt.  
 [0078] Die Schreibhärte wurde wie folgt bestimmt:  
 30 [0079] Extrudate wurden durch eine Schneide von 0,3 mm Stärke mit zunehmender Kraft belastet, bis das Extrudat durchtrennt war. Die dazu benötigte Kraft ist die Schneidhärte in N (Newton). Die Bestimmung erfolgte auf einem Prüfgerät der Firma Zwick, Ulm, mit festsitzendem Drehteller und frei beweglichem, vertikalem Stempel mit eingebauter Schneide von 0,3 mm Stärke. Der bewegliche Stempel mit der Schneide war mit einer Kraftmessdose zur Kraftaufnahme verbunden und bewegte sich während der Messung gegen den festsitzenden Drehteller, auf der das zu messende Extrudat lag. Das Prüfgerät wurde durch einen Computer gesteuert, der die Meßergebnisse registrierte und auswertete. Aus einer gut durchmischten Katalysatorprobe wurden 25 gerade, möglichst rissefreie Extrudate mit einer mittleren Länge von 2 bis 3 mal dem Durchmesser entnommen, deren Schneidhärten ermittelt und anschließend 35 gemittelt.  
 [0080] Die Seitendruckfestigkeit wurde wie folgt bestimmt:  
 [0081] Tabletten, Ringe oder Kugeln wurden zwischen zwei parallelen Platten auf der Mantelseite mit zunehmender Kraft belastet, bis Bruch eintrat. Die beim Bruch registrierte Kraft ist die Seitendruckfestigkeit (bei Kugeln auch kurz Druckfestigkeit genannt). Die Bestimmung erfolgte auf einem Prüfgerät der Firma Zwick, Ulm, mit festsitzendem Drehteller und frei beweglichem, vertikalem Stempel, der den Formkörper gegen den festsitzenden Drehteller drückte. Der frei bewegliche Stempel war mit einer Druckmeßdose zur Aufnahme der Kraft verbunden. Das Gerät wurde durch einen Computer gesteuert, welcher die Meßwerte registrierte und auswertete. Aus einer gut durchmischten Katalysatorprobe wurden 25 einwandfreie (d.h. rissefrei und ohne abgestoßenen Kanten) Tabletten, Ringe oder Kugeln entnommen, deren Seitendruckfestigkeit ermittelt und anschließend 40 gemittelt.  
 [0082] Die Stempelhärte wurde wie folgt bestimmt:  
 [0083] Zur Entfernung von Feuchtigkeit wurde der Split (Teilchengröße bis 6 mm) vor der Messung 2 h bei 120°C getrocknet. Eine abgemessene Katalysatorsplitprobe von 20 cm<sup>3</sup> wurde auf einem Sieb ASTM 40 mesh (0,42 mm) von Feinanteilen befreit und auf 0,1 g genau in einen Metallzylinder (3 mm Wandstärke, 50 mm Höhe, 27,6 mm Innendurchmesser, 45 Querschnitt 6 cm<sup>2</sup>) eingewogen. Die Probe wurde mit ca. 50 Stahlkugeln (Durchmesser 6 mm) (5 cm<sup>3</sup>) bedeckt und über eine Spindel mit einer Gewichtskraft von 10 kg +/- 0,1 kg für 3 Min. belastet. Dann wurde der Inhalt des Zylinders über ein Sieb (ASTM 40 mesh, 0,42 mm) gegeben und die Stahlkugeln entfernt. Die Menge des Feinanteils wurde auf 1 mg genau ausgewogen. Katalysatorprobe und Staub wurden wieder in den Zylinder zurückgegeben und mit Kugeln bedeckt.  
 50 55 Die Messung wurde mit einer Gewichtskraft von 20, 40, 60, 80 und 100 kg wiederholt und jedesmal der Feinanteil gewogen. Bei einer graphischen Auftragung wurde das Gewicht, bei der 0,5 Gew.-% Feinanteil entstanden sind, ermittelt (ggf. Interpolation). Das betreffende Gewicht gab nach der Umrechnung

Gewichtskraft in kg bei 0,5% Feinanteil / Querschnitt des Zylinders in cm<sup>2</sup>

die Stempelhärte an.

5

## B) Katalysatorpräparationen

[0084] Das in den Vergleichsbeispielen 1, 2 und 4 eingesetzte Raney-Nickel ist handelsüblich (Fa. Degussa, Typ: B113 W) und wurde in Form der 1,5 mm Stränge eingesetzt und vor Verwendung getrocknet.

10 [0085] Der Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator aus Vergleichsbeispiel 3 wurde hergestellt nach WO 96/36589 (dort Katalysator A).

[0086] Der Ru/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator der Beispiele 1, 2 und 32 wurde nach WO 97/10202 (dort Beispiel Nr. 1) hergestellt.

15 [0087] Die Edelmetall/Aktivkohle-Katalysatoren der Beispiele 3, 8 bis 15, 22, 23, 31 und 36 wurden hergestellt durch Tränkung in technisch an sich bekannter Weise von Aktivkohle-Formkörpern (3,5 mm Stränge, Norit® RB4 der Firma Norit), mit wässrigen Lösungen entsprechender Metallsalze (Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(OH)<sub>3-x</sub>, Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), Trocknung der getränkten Aktivkohle-Formkörpern, Reduktion im Wasserstoffstrom (150°C) und anschließende Passivierung im Luftstrom (120°C).

20 [0088] Die erhaltenen Katalysatoren wiesen eine Oberfläche von 1221 bis 1292 m<sup>2</sup>/g, ein Porenvolumen von 0,13 bis 0,46 cm<sup>3</sup>/g und eine Schneidhärte von 62 N auf.

[0089] Der Ru/Aktivkohle-Katalysator des Vergleichsbeispiels 5 wurde hergestellt durch Tränkung in technisch an sich bekannter Weise von Aktivkohle des Typs Aktivkohle CS der Fa. Jacobi (0,4 bis 0,9 mm Splitt) mit einer wässrigen Lösung von Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(OH)<sub>3-x</sub>, Trocknung und Reduktion im Wasserstoffstrom (150°C) und anschließende Passivierung im Luftstrom (120°C). Der erhaltene Katalysator besaß eine Oberfläche von 1230 m<sup>2</sup>/g, ein Porenvolumen von 0,5 cm<sup>3</sup>/g und eine Stempelhärte von 4 N.

25 [0090] Bei den Katalysatoren der Beispiele 4 bis 7 und 24 bis 27 handelt es sich um Rhodium/Aktivkohle-Katalysatoren (Stränge) der Firma Johnson - Matthei (Chargennr. 96375) mit einer Oberfläche von 733 m<sup>2</sup>/g, einem Porenvolumen von 0,36 cm<sup>3</sup>/g und einer Schneidhärte von 37,5 N.

30 [0091] Bei den Katalysatoren der Beispiele 16 bis 18 und 28 bis 30 handelt es sich um Rhodium/Aktivkohle-Katalysatoren (1,5 bis 2,5 mm Stränge) der Firma Johnson - Mattbei (Chargennr. 97053) mit einer Oberfläche von 572 m<sup>2</sup>/g, einem Porenvolumen von 0,29 cm<sup>3</sup>/g und einer Schneidhärte von 38,2 N.

[0092] Bei den Katalysatoren der Beispiele 19 bis 21, 33 und 34 handelt es sich um Ruthenium/Aktivkohle-Katalysatoren der Firma Heraeus (Stränge, Katalysatornummer: 97569) mit einer Oberfläche von 1530 m<sup>2</sup>/g, einem Porenvolumen von 0,80 cm<sup>3</sup>/g und einer Schneidhärte von 10,6 N.

35 [0093] Bei dem Katalysator des Beispiels 35 handelt es sich um einen Ruthenium/Aktivkohle-Katalysator der Firma Heraeus (Stränge, Katalysatornummer: 97568) mit einer Oberfläche von 1673 m<sup>2</sup>/g, einem Porenvolumen von 0,88 cm<sup>3</sup>/g und einer Schneidhärte von 11,3 N.

## C) Apparaturen

40

[0094] Für die Durchführung der Versuche wurden zwei Apparaturen für den kontinuierlichen Betrieb verwendet, eine für Versuche unter Druck, die andere für Versuche unter normalem Druck (Atmosphärendruck).

## C.1) Druckapparatur

45

[0095] Der Zulauf wurde über eine Kolbenpumpe zudosiert und der Wasserstoff über ein Regelventil auf den gewünschten Reaktionsdruck (bis ca. 45 bar) aufgepreßt.

[0096] Der Reaktor bestand aus Edelstahl mit Doppelmantelrohr (Ölheizung) und hatte ein liches Volumen von 40 ml, das für die Katalysatorfüllung zur Verfügung steht. Rektoreingang und -ausgang wurden mit Glaskugeln versetzt, um ein Entweichen des Katalysators zu verhindern. Im Abgas des Reaktors wurde der Volumenstrom gemessen, der Abgasstrom während der Behandlung wurde generell auf 5 l H<sub>2</sub>/h eingestellt. Die Standhaltung erfolgte über ein Ventil, das über eine Differenzdruckmessung im Abscheider gesteuert wurde.

## C.2) Normaldruckapparatur

55

[0097] Der Zulauf wurde über eine Kolbenpumpe dosiert und Wasserstoff über ein Regelventil auf normalen Druck entspannt; die Messung des Wasserstoffflusses erfolgte über eine Massenstrommessung auf der Zulaufseite und wurde auf einen Wert von 5 l H<sub>2</sub>/h eingestellt. Der Reaktor bestand aus Glas mit Doppelmantelrohr (Ölheizung) und

hatte ein beheiztes Volumen von 70 ml. Am Reaktoreingang und - ausgang wurden jeweils Glaskugeln plaziert, so dass für die Katalysatorschüttung etwa ein Volumen von 30 ml verblieb. Der Reaktoraustrag wurde über einen Luftkühler gekühlt und in ein Austragsgefäß gefördert.

5 D) Bestimmung der Farbqualität und Farbstabilität der Alkanolamine

[0098] Zur Bestimmung der Farbqualität und Farbstabilität der behandelten Alkanolamine wurden von den wie unten beschrieben behandelten Alkanolaminen (a) direkt nach der Behandlung und (b) nach Lagerung bei Raumtemperatur unter Lüftatmosphäre in geschlossenen Gefäßen unter Lichtausschluß nach den in den Tabellen Nr. 1 und 2 angegebenen Lagerzeiten Proben gezogen. Diese Proben wurden zunächst der unten beschriebenen Säurebehandlung unterworfen, um auftretende Farbeffekte zu verstärken, und direkt anschließend wurden in einer spektralen Farbmessung die Werte für die Maßzahlen  $a^*$  und  $b^*$  nach dem CIE-Lab-System (nach Judd und Hunter (CIE = Commission International d'Eclairage, Paris); (vergl. DIN 6174)) und der APHA-Wert (entsprechend DIN-ISO 6271) bestimmt. Die Bestimmung der  $a^*$ -,  $b^*$ - und APHA-Werte (APHA- = Hazen- = Pt/Co-Farbzahl) erfolgte standardmäßig in einem LICO 200-Gerät der Firma Dr. Lange in einer 5 cm Küvette (Volumen = 20 ml). Der  $a^*$ -Wert gibt die Rot-/Grünfärbung der Probe an (ein positiver  $a^*$ -Wert gibt den roten Farbanteil an, ein negativer  $a^*$ -Wert den grünen Farbanteil) und der  $b^*$ -Wert den Gelb-/Blauanteil (ein positiver  $b^*$ -Wert gibt den gelben Farbanteil an, ein negativer  $b^*$ -Wert den blauen Farbanteil). Anzustreben ist besonders ein geringerer absoluter  $a^*$ -Wert als im Ausgangsmaterial vor der Behandlung.

[0099] Die in den Tabellen Nr. 1 und 2 angegebenen  $a^*$ -,  $b^*$ - und APHA-Werte beziehen sich stets auf die Proben nach der durchgeführten Säurebehandlung.

D.1) Säurebehandlung der Alkanolamine

[0100] [Eine Säurebehandlung eines Alkanolamins zur Verstärkung von Farbeffekten wurde allgemein in JP-A-62 019 558 (Derwent Abstract Nr. 87-067647/10) und JP-A-62 005 939 (Derwent Abstract Nr. 87-047397/07) beschrieben, wonach TEA mit Essigsäure, Zitronensäure, Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure behandelt (neutralisiert) wird.]

[0101] Die Säurebehandlung wurde, wenn nicht anders angegeben, wie folgt ausgeführt:

[0102] Das Alkanolamin wurde mit 1000 ppm (Gewichtsteile) Eisessig vermischt und unter Stickstoff 3 h auf 100 °C erhitzt.

E) Analytik und Allgemeines

[0103] Spuren von Metallen im Alkanolamin nach der Behandlung in Gegenwart des Katalysators wurden über Atomabsorptionsspektroskopie ermittelt. Die Angabe in den Tabellen erfolgt in ppm (= mg/kg).

[0104] Die Belastung des Katalysators wird in den Tabellen in  $l_{\text{Alkanolamin}} / (l_{\text{Katalysator}} \cdot h)$  angegeben.

[0105] Das in den Beispielen eingesetzte Triethanolamin besaß eine Reinheit nach GC von  $\geq 99$  Fl.-% und wies nach der oben unter D.1) beschriebenen Säurebehandlung generell  $a^*$ - und  $b^*$ -Werte zwischen 3 und 4 auf, die APHA-Farbzahl lag zwischen 30 und 50.

[0106] Das in den Beispielen eingesetzte Triethanolamin wies ohne vorherige Säurebehandlung einen  $a^*$ -Wert von 0,2, einen  $b^*$ -Wert von 1,0 und eine APHA-Farbzahl von 10 auf.

[0107] Die Drücke und Temperaturen, bei denen die jeweiligen Beispiele durchgeführt wurden, sind in den Tabellen Nr. 1 und 2 angegeben.

[0108] Die Ergebnisse der Behandlung des Alkanolamins mit Wasserstoff bei einem Druck oberhalb von Normaldruck sind in den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 und 5 sowie in den Beispielen 1 bis 21 (vgl. Tabelle 1) dargestellt.

[0109] Die Ergebnisse der Behandlung des Alkanolamins mit Wasserstoff bei normalem Druck (ND) sind in dem Vergleichsbeispiel 4 sowie in den Beispielen 22 bis 35 (vgl. Tabelle 2) dargestellt.

Vergleichsbeispiele 1 und 2

[0110] 30 ml Raney-Nickel (1,5 mm Stränge) wurden bei 150°C im Stickstoffstrom (10 l/h) getrocknet. Triethanolamin wurde bei dem angegebenen Druck und der angegebenen Temperatur bei einem Wasserstoffstrom von 5 l H<sub>2</sub>/h an dem so aktivierten Katalysator behandelt.

[0111] Zwar ergaben die Behandlungen in Gegenwart von Raney-Nickel eine akzeptable Absenkung der  $a^*$ -Werte, jedoch lag der  $b^*$ -Wert zum Teil über dem des Ausgangsproduktes.

[0112] Zudem fanden sich im Austrag die angegebenen Nickel- und insbesondere Aluminiumspuren, was unakzeptabel ist.

## Vergleichsbeispiel 3

[0113] 30 ml des Katalysators mit der Zusammensetzung 0,58 Gew.-% Pd auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde 16 h bei 180°C unter einem H<sub>2</sub>-Strom von 10 l/h aktiviert. An diesem so aktivierten Katalysator wurde Triethanolamin bei dem angegebenen Druck und der angegebenen Temperatur bei einem Wasserstoffstrom von 5 l H<sub>2</sub>/h behandelt.

[0114] Der Reaktionsaustausch war bereits mit bloßem Auge sichtbar rosa gefärbt, sowohl der a<sup>+</sup>- als auch der b<sup>+</sup>-Wert waren deutlich erhöht und Aluminium wurde ausgelaugt.

## Vergleichsbeispiel 4

[0115] 20 ml Raney-Nickel wurde 3 h bei 150°C unter einem H<sub>2</sub>-Strom von 5 l/h getrocknet. An diesem so aktivierten Katalysator wurde Triethanolamin bei normalem Druck und der angegebenen Temperatur bei einem Wasserstoffstrom von 5 l H<sub>2</sub>/h behandelt.

[0116] Im Austrag fanden sich Aluminium und Nickel.

## Vergleichsbeispiel 5

[0117] 33 ml des Katalysators mit der Zusammensetzung 1 Gew.-% Ru auf Aktivkohle wurden 3 h bei 100°C in einem Strom von 10 l H<sub>2</sub>/h aktiviert.

[0118] Der Austrag war noch nach 65 Betriebsstunden getrübt, der Ansatz wurde verworfen.

## Beispiele 1 und 2

[0119] 20 ml des Katalysators mit der Zusammensetzung 0,05 Gew.-% Ru auf  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Träger (8x8 mm Ringe) wurde 2 h bei 100°C unter einem H<sub>2</sub>-Strom von 10 l/h aktiviert. An diesem so aktivierten Katalysator wurde Triethanolamin bei dem angegebenen Druck und der angegebenen Temperatur bei einem Wasserstoffstrom von 5 l H<sub>2</sub>/h behandelt.

## Beispiel 3

[0120] 30 ml des Katalysators mit der Zusammensetzung 1 Gew.-% Pt auf Aktivkohle wurde 2 h bei 180°C unter einem H<sub>2</sub>-Strom von 10 l/h aktiviert. An diesem so aktivierten Katalysator wurde Triethanolamin bei dem angegebenen Druck und der angegebenen Temperatur bei einem Wasserstoffstrom von 5 l H<sub>2</sub>/h behandelt.

[0121] In der Anfahrphase (14 h) war der Austrag leicht bräunlich gefärbt, anschließend war der Austrag farblos und wasserklar.

## Beispiele 4 bis 7

[0122] 30 ml des Katalysators mit der Zusammensetzung 5 Gew.-% Rh auf Aktivkohle in Splittform wurde 3 h bei 100°C unter einem H<sub>2</sub>-Strom von 10 l/h aktiviert. An diesem so aktivierten Katalysator wurde Triethanolamin bei dem angegebenen Druck und der angegebenen Temperatur bei einem Wasserstoffstrom von 5 l H<sub>2</sub>/h behandelt.

[0123] In der Anfahrphase (14 h) war der Austrag leicht grau gefärbt, anschließend war der Austrag farblos und wasserklar.

## Beispiele 8 bis 11

[0124] An 30 ml des Katalysators mit der Zusammensetzung 1 Gew.-% Ru auf Aktivkohle in Form von 3,5 mm Strängen wurde ohne weitere Aktivierung Triethanolamin bei dem angegebenen Druck und der angegebenen Temperatur bei einem Wasserstoffstrom von 5 l H<sub>2</sub>/h behandelt.

## Beispiele 12 bis 15

[0125] 30 ml des Katalysators mit der Zusammensetzung 1 Gew.-% Pd auf Aktivkohle in Form von 3,5 mm Strängen wurde 2 h bei 100°C unter einem H<sub>2</sub>-Strom von 10 l/h aktiviert. An diesem so aktivierten Katalysator wurde Triethanolamin bei dem angegebenen Druck und der angegebenen Temperatur bei einem Wasserstoffstrom von 5 l H<sub>2</sub>/h behandelt.

## Beispiele 16 bis 18

[0126] 30 ml des Katalysators mit der Zusammensetzung 2 Gew.-% Rh auf Aktivkohle wurde 2 h bei 100°C unter einem H<sub>2</sub>-Strom von 10 l/h aktiviert. An diesem so aktivierte Katalysator wurde Triethanolamin bei dem angegebenen Druck und der angegebenen Temperatur bei einem Wasserstoffstrom von 5 l H<sub>2</sub>/h behandelt.

## Beispiele 19 bis 21

[0127] 30 ml des Katalysators mit der Zusammensetzung 1 Gew.-% Ru auf Aktivkohle wurde 2 h bei 100°C unter einem H<sub>2</sub>-Strom von 10 l/h aktiviert. An diesem so aktivierte Katalysator wurde Triethanolamin bei dem angegebenen Druck und der angegebenen Temperatur bei einem Wasserstoffstrom von 5 l H<sub>2</sub>/h behandelt.

## Beispiele 22 bis 23

[0128] 30 ml des Katalysators mit der Zusammensetzung wie in Beispiel 3 wurde 2 h bei 150°C unter einem H<sub>2</sub>-Strom von 5 l/h aktiviert. An diesem so aktivierte Katalysator wurde Triethanolamin bei normalem Druck und der angegebenen Temperatur bei einem Wasserstoffstrom von 5 l H<sub>2</sub>/h behandelt.

[0129] Der Austrag war in der Anfahrphase (14 h) leicht bräunlich gefärbt, anschließend jedoch farblos und waserklar.

## Beispiele 24 bis 27

[0130] 30 ml des Katalysators mit der Zusammensetzung wie in den Beispielen 4 bis 7 wurde 3 h bei 100°C unter einem H<sub>2</sub>-Strom von 10 l/h aktiviert. An diesem so aktivierte Katalysator wurde Triethanolamin bei normalem Druck und der angegebenen Temperatur bei einem Wasserstoffstrom von 5 l H<sub>2</sub>/h behandelt.

## Beispiele 28 bis 30

[0131] 30 ml des Katalysators mit der Zusammensetzung wie in den Beispielen 16 bis 18 wurde 2 h bei 100°C unter einem H<sub>2</sub>-Strom von 5 l/h aktiviert. An diesem so aktivierte Katalysator wurde Triethanolamin bei normalem Druck und der angegebenen Temperatur bei einem Wasserstoffstrom von 5 l H<sub>2</sub>/h behandelt.

## Beispiel 31

[0132] 30 ml des Katalysators mit der Zusammensetzung wie in den Beispielen 8 bis 11 wurde 2 h bei 100°C unter einem H<sub>2</sub>-Strom von 5 l/h aktiviert. An diesem so aktivierte Katalysator wurde Triethanolamin bei normalem Druck und der angegebenen Temperatur bei einem Wasserstoffstrom von 5 l H<sub>2</sub>/h behandelt.

## Beispiel 32

[0133] 30 ml des Katalysators wie in den Beispielen 1 und 2 wurde 1,5 h bei 100°C unter einem H<sub>2</sub>-Strom von 5 l/h aktiviert. An diesem so aktivierte Katalysator wurde Triethanolamin bei normalem Druck und der angegebenen Temperatur bei einem Wasserstoffstrom von 5 l H<sub>2</sub>/h behandelt.

## Beispiele 33 und 34

[0134] 30 ml des Katalysators mit der Zusammensetzung 1 Gew.-% Ru auf Aktivkohle (wie in den Beispielen 19 bis 21) wurde 2 h bei 100°C unter einem H<sub>2</sub>-Strom von 5 l/h aktiviert. An diesem so aktivierte Katalysator wurde Triethanolamin bei normalem Druck und der angegebenen Temperatur bei einem Wasserstoffstrom von 5 l H<sub>2</sub>/h behandelt.

## Beispiel 35

[0135] 30 ml des Katalysators mit der Zusammensetzung 1 Gew.-% Ru auf Aktivkohle wurde 2 h bei 100°C unter einem H<sub>2</sub>-Strom von 5 l/h aktiviert. An diesem so aktivierte Katalysator wurde Triethanolamin bei normalem Druck und der angegebenen Temperatur bei einem Wasserstoffstrom von 5 l H<sub>2</sub>/h behandelt.

Beispiel 36

[0136] An 50 ml des Katalysators mit der Zusammensetzung 1 Gew.-% Pt auf Aktivkohle in Form von 3 min Strängen wurde ohne weitere Aktivierung Aminoethylethanolamin (AEEA) bei 125°C und einer Belastung von 0,5 1<sub>AEEA</sub> / (1 Katalysator • h) bei einem Wasserstoffstrom von 5 1 H<sub>2</sub>/h unter normalem Druck behandelt.

[0137] Die Säurebehandlung wurde wie folgt durchgeführt: AEEA und Eisessig wurden im Molverhältnis von 1 : 1,5 unter Kühlung vermischt und 1 h bei 80°C in einem thermostatierten Ölbad erhitzt.

[0138] Die Farbzahl nach Gardner (DIN ISO 4630) wurde nach der Säurebehandlung mit einem Gerät der Marke "Dr. Lange, Liquid-Tester LTM1" gemessen.

[0139] Das Einsatzmaterial wies nach der Säurebehandlung eine Farbzahl von größer 8,5 Gardner (entsprechend ca. 8000 bis 9000 APHA) auf. Durch die oben beschriebene Behandlung des AEEAs konnte die Gardner-Farbzahl auf 4,8 (nach Säurebehandlung) (entspricht ca. 1200 APHA) reduziert werden.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

Bsp. #	Druck [bar]	T [°C]	Belastung [1/(1•h)]	a*-Wert	b*-Wert	APHA	Austrag [ppm]	Lagerzeit [Tage]	a*-Wert	b*-Wert	APHA
Vgl. 1	45	150	1,17	1,1	3,1	26	Al 65 ppm Ni 3 ppm				
Vgl. 2	20	150	1,17	1,1	4,0	32	Al 14 ppm Ni <1 ppm				
Vgl. 3	20	100	1	10,4	6,7	80	Al 180 ppm Pd < 3 ppm				
Vgl. 5	20	100	1				trib				
1	20	125	1	-0,3	4,4	31	Rh, Al < 3 ppm				
2	20	150	1	-0,4	5,4	38	n.b.				
3	20	150	1	0,4	5,7	48	Pt 2 ppm				
4	20	100	1	0,2	2,0	16	n.b.	113	-0,6	7,8	59
5	20	125	1	0,1	3,3	25	n.b.	111	-0,3	6,1	44
6	20	150	1	0,3	2,6	20	Rh <1 ppm	111	-0,5	7,0	50
7	20	150	3	1,6	4,0	32	n.b.				
8	20	100	1	-0,1	4,1	31	n.b.				
9	20	125	1	-0,1	7,5	59	Ru < 1 ppm				
10	20	150	1	-0,2	7,6	58	n.b.				
11	20	125	3	0,4	4,4	34	n.b.				
12	20	100	1	0,4	0	1	n.b.	104	0,3	4,5	34
13	20	125	1	0,6	0,6	7	Pd < 3 ppm	103	0,2	4,0	30
14	20	150	1	0,6	0,4	5	n.b.	100	0,9	3,1	26

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Bsp. #	Druck [bar]	T [°C]	Belastung [1/(1·h)]	a*-Wert	b*-Wert	APHA	Austrag [ppm]	Lager-zeit [Tage]	a*-Wert	b*-Wert	APHA
15	20	150	3	1,2	0,4	6	n.b.	99	2,2	3,7	33
16	20	100	1	0,8	2,1	18	n.b.	39	0,4	2,6	25
17	20	125	1	0,2	1,6	12	n.b.	39	0,3	2,3	19
18	20	150	1	0,1	1,5	11	Rh <3 ppm				
19	20	100	1	0,6	3,8	31	n.b.				
20	20	125	1	0,5	2,9	23	n.b.				
21	20	150	1	1,2	2,6	23	n.b.				

n.b. : nicht bestimmt

Tabelle 2

Bsp. #	Druck [bar]	T [°C]	Belastung [1/(1•h)]	a*-Wert	b*-Wert	APHA	Austrag [ppm]	Lagerzeit [Tage]	a*-Wert	b*-Wert	APHA
Vgl. 4	ND	125	1	1,6	6,3	51	Ni 8 ppm Al 33 ppm	121	0,5	30,3	246
22	ND	150	1	0,8	3,7	31	Pt < 3 ppm				
23	ND	150	2	1,5	3,9	34	n.b.				
24	ND	100	1	-0,2	4,5	35	n.b.				
25	ND	125	1	-0,2	5,7	42	n.b.				
26	ND	150	1	-0,3	4,1	30	Rh < 1 ppm				
27	ND	150	2	0,5	4,1	31	n.b.				
28	ND	100	1	-0,3	4,7	35	n.b.	49	0,8	6,6	54
29	ND	125	1	-0,4	4,3	31	n.b.				
30	ND	150	1	-1,2	6,3	47	Rh < 3 ppm				
31	ND	150	1	-1,4	8,6	59	Ru 5 ppm				
32	ND	125	1	-0,3	6,3	45	n.b.				
33	ND	100	1	-0,6	4,3	36	n.b.				
34	ND	150	1	0,4	6,4	49	n.b.				
35	ND	150	1	1,2	2,5	21	n.b.				

ND: normaler Druck  
 n.b.: nicht bestimmt

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkanolaminen mit verbesserter Farbqualität durch Behandlung des Alkanolamins mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, dass man als Hydrierkatalysator einen Heterogenkatalysator enthaltend Re, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt und/oder Ag und ein Trägermaterial, ausgewählt aus der Gruppe Aktivkohle, alpha-Aluminiumoxid, Zirkoniumdioxid und Titandioxid, einsetzt, wobei der Katalysator im Fall von Aktivkohle als Trägermaterial eine Schneidhärte von mindestens 10 N, eine Seitendruckfestigkeit von mindestens 30 N oder eine Stempelhärte von mindestens 25 N aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Hydrierkatalysator enthaltend Ru, Rh, Pd und/oder Pt und ein Trägermaterial, ausgewählt aus der Gruppe Aktivkohle und alpha-Aluminiumoxid, einsetzt, wobei der Katalysator im Fall von Aktivkohle als Trägermaterial eine Schneidhärte von mindestens 20 N, eine Seitendruckfestigkeit von mindestens 50 N oder eine Stempelhärte von mindestens 40 N aufweist.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator im Fall von Aktivkohle als Trägermaterial eine Schneidhärte von mindestens 30 N, eine Seitendruckfestigkeit von mindestens 80 N oder eine Stempelhärte von mindestens 60 N aufweist.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator im Fall von Aktivkohle als Trägermaterial eine Oberfläche von 500 bis 2000 m<sup>2</sup>/g und ein Porenvolumen von 0,05 bis 1,0 cm<sup>3</sup>/g aufweist.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators 50 bis 99,95 Gew.-% des Trägermaterials und 0,05 bis 50 Gew.-% des Edelmetalls, berechnet als Metall in der Oxidationsstufe 0, enthält.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators 70 bis 99,95 Gew.-% des Trägermaterials und 0,05 bis 30 Gew.-% des Edelmetalls, berechnet als Metall in der Oxidationsstufe 0, enthält.
7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators aus 80 bis 99,95 Gew.-% des Trägermaterials und 0,05 bis 20 Gew.-% des Edelmetalls, berechnet als Metall in der Oxidationsstufe 0, besteht.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Behandlung bei einem Überdruck von 0 bis 50 bar durchführt.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Behandlung bei einer Temperatur von 70 bis 160°C durchführt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkanolamin ein Ethanolamin oder Propanolamin einsetzt.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkanolamin Triethanolamin oder Aminoethylmethanolamin einsetzt.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das hergestellte Alkanolamin während einer viermonatigen Lagerung in einem geschlossenen Gebinde unter Lichtausschluss bei Temperaturen von 10 bis 30 °C nach einer Säurebehandlung eine APHA-Farbzahl (DIN-ISO 6271) von 0 bis 100 und einen Absolutwert für die Maßzahl a\* nach dem CIE-Lab-System von 0 bis 3,5 aufweist.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das hergestellte Alkanolamin 0,1 bis 30 ppm (Gewichtsteile) an Verunreinigungen, die vom Hydrierkatalysator herrühren, aufweist.



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 00 11 7137

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D, Y	EP 0 028 555 A (UGINE KUHLMANN) 13. Mai 1981 (1981-05-13) * Beispiele 3,4 *	1-13	C07C213/10
D, Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 423 (C-638), 20. September 1989 (1989-09-20) & JP 01 160947 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC), 23. Juni 1989 (1989-06-23) * Zusammenfassung *	1-13	
D, A	US 3 819 710 A (JORDAN T) 25. Juni 1974 (1974-06-25)		
<p style="text-align: center;">RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7)</p> <p style="text-align: center;">C07C</p>			
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	6. November 2000	Janus, S	
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 7137

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

06-11-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0028555	A	13-05-1981	FR DE	2468580 A 3063912 D	08-05-1981 28-07-1983	
JP 01160947	A	23-06-1989	JP	2526611 B	21-08-1996	
US 3819710	A	25-06-1974		KEINE		

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82